

REC'D 11 SEP 2000

Office européen WIPO

Bescheinigung

Certificate

Attestation

Die angehefteten Unterlagen stimmen mit der ursprünglich eingereichten Fassung der auf dem nächsten Blatt bezeichneten europäischen Patentanmeldung überein.

The attached documents are exact copies of the European patent application described on the following page, as originally filed.

Les documents fixés à cette attestation sont conformes à la version initialement déposée de la demande de brevet européen spécifiée à la page suivante.

EP00/06934

4

Patentanmeldung Nr. Patent application No. Demande de brevet n°

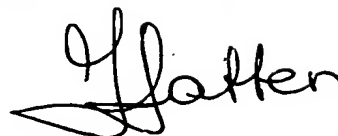
99810684.3

**PRIORITY  
DOCUMENT**SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Der Präsident des Europäischen Patentamts;  
Im Auftrag

For the President of the European Patent Office

Le Président de l'Office européen des brevets  
p.o.



I.L.C. HATTEN-HECKMAN

DEN-HAAG, DEN  
THE HAGUE,  
LA HAYE, LE

31/05/00

THIS PAGE BLANK (USPTO)

**Blatt 2 der B scheinigung**  
**Sheet 2 of the certificate**  
**Page 2 de l'attestation**

Anmeldung Nr.:  
Application no.:  
Demande n°: 99810684.3

Anmeldetag:  
Date of filing: 28/07/99  
Date de dépôt:

Anmelder:  
Applicant(s):  
Demandeur(s):  
Ciba Specialty Chemicals Holding Inc.  
4057 Basel  
SWITZERLAND

Bezeichnung der Erfindung:  
Title of the invention:  
Titre de l'invention:  
Wasserlösliche Granulate von Mangankomplexen vom Salentyp

In Anspruch genommene Priorität(en) / Priority(ies) claimed / Priorité(s) revendiquée(s)

Staat:  
State:  
Pays:

Tag:  
Date:  
Date:

Aktenzeichen:  
File no.  
Numéro de dépôt:

Internationale Patentklassifikation:  
International Patent classification:  
Classification internationale des brevets:  
C11D3/00, C11D3/39, C11D17/06

Am Anmeldetag benannte Vertragsstaaten:  
Contracting states designated at date of filing: AT/BE/CH/CY/DE/DK/ES/FI/FR/GB/GR/IE/IT/LI/LU/MC/NL/PT/SE  
Etats contractants désignés lors du dépôt:

Bemerkungen:  
Remarks:  
Remarques:

THIS PAGE BLANK (USPTO)  
THIS PAGE BLANK (USPTO)  
THIS PAGE BLANK (USPTO)

THIS PAGE BLANK (USPTO)

### Wasserlösliche Granulate von Mangankomplexen vom Salentyp

Die vorliegende Erfindung betrifft wasserlösliche Granulate von Mangankomplexen vom Salentyp, ein Verfahren zu deren Herstellung sowie ihre Verwendung in Waschmittelzubereitungen als Farbstofftransferinhibitoren.

Es ist bekannt, dass manche Mangankomplexe vom Salentyp geeignete Katalysatoren für Oxidationen mit Persauerstoffverbindungen, insbesondere im Rahmen eines Waschprozesses sind. In EP 902083 wird die Verwendung von gewissen Mangankomplexen als Katalysatoren zur Verhinderung des Wiederaufziehens von migrierenden Farbstoffen in peroxidhaltigen Waschflotten beschrieben. Die Wirkung dieser Mangankomplexe als Farbstofftransferinhibitoren ist jedoch nicht unter allen Waschbedingungen optimal. Ein weiteres Problem ist die Zersetzung der Peroxidverbindung und/oder des Katalysators in der Waschmittelformulierung während längerer Lagerung in einer feuchten Atmosphäre.

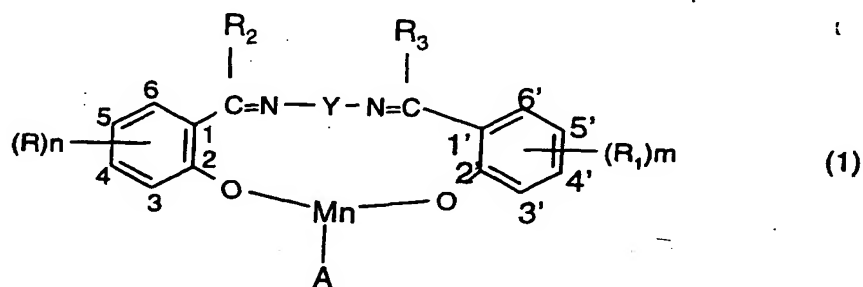
Es wurde nun gefunden, dass überraschenderweise Granulate, enthaltend einen Mangankomplex vom Salentyp und mindestens 10 Gew.% eines anionischen oder nichtionischen Lösungsverzögerers das Wiederaufziehen von migrierenden Farbstoffen in Waschflotten besser verhindern als die reinen Mangankomplexe, wenn dabei in beiden Fällen insgesamt die gleiche Menge Mangankomplex in die Waschflotte gelangt. Ein weiterer Vorteil dieser Granulate ist eine verbesserte Lagerstabilität von peroxidhaltigen Waschmittelformulierungen, enthaltend diese Granulate. Zudem wird mit diesen Granulaten das unerwünschte Anfärben des Waschmittels durch allmähliches Auflösen der Mangankomplexe in einer oder mehrerer der Waschmittelkomponenten verhindert.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind somit wasserlösliche Granulate von Mangankomplexen vom Salentyp, enthaltend

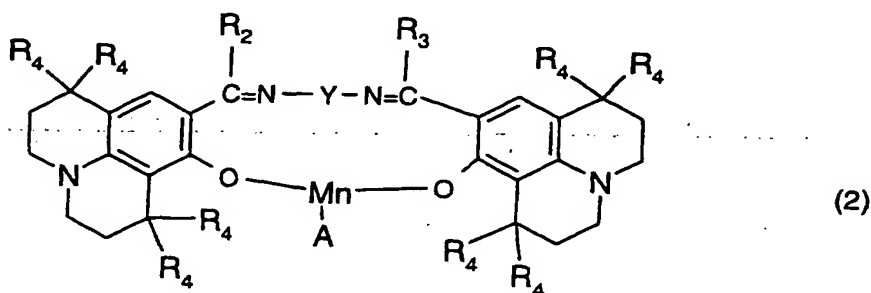
- a) 1 bis 90, vorzugsweise 1 bis 30 Gew. % eines wasserlöslichen Mangankomplexes vom Salentyp,
- b) 10 bis 95 Gew. % eines Lösungsverzögerers,
- c) 0 bis 20 Gew. % eines weiteren Zusatzes und
- d) 3 bis 15 Gew. % Wasser, bezogen auf das Gesamtgewicht des Granulates.

Als Mangankomplexe kommen für die erfindungsgemässen Granulate Verbindungen in Frage, die 1 bis 3 Saldiminingruppen, d. h. durch Kondensation von ggf. substituierten Salicylaldehyden mit Aminen erhältliche Gruppen, an Mangan komplexiert enthalten.

Vor allem kommen Verbindungen der Formel



oder



in Betracht, worin

A ein Anion;

n 0, 1, 2 oder 3,

m 0, 1, 2 oder 3,

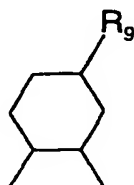
R<sub>4</sub> Wasserstoff oder lineares oder verzweigtes C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> alkyl,

Y ein linearer oder verzweigter Alkylrest der Formel  $-[C(R_4)_2]_r-$ , wobei r eine ganze Zahl von 1 bis 8 und die R<sub>4</sub>-Reste unabhängig voneinander die vorstehend genannten Bedeutungen haben;

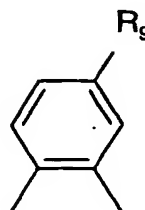
-CX=CX-, worin X Cyano, lineares oder verzweigtes C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-alkyl oder Di(lineares oder verzweigtes C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-alkyl)-amino,

$-(CH_2)_q-NR_4-(CH_2)_q-$ , worin  $R_4$  die vorstehend genannte Bedeutung hat und  $q$  1, 2, 3 oder 4; oder

ein 1,2-Cyclohexylenrest der Formel:



oder ein 1,2-Arylrest der Formel



worin  $R_9$  Wasserstoff,  $SO_3H$ ,  $CH_2OH$  oder  $CH_2NH_2$  ist,

$R$  und  $R_1$  unabhängig voneinander Cyano, Halogen,  $OR_4$  oder  $COOR_4$  worin  $R_4$  die vorstehende Bedeutung hat, Nitro, lineares oder verzweigtes  $C_1-C_8$ -alkyl, lineares oder verzweigtes teilfluoriertes oder perfluoriertes  $C_1-C_8$ -alkyl,  $NHR_6$ ,  $NR_5R_6$  oder  $N^+R_5R_6R_7$ , worin  $R_5$ ,  $R_6$  und  $R_7$  gleich oder verschieden sind und je Wasserstoff oder lineares oder verzweigtes  $C_1-C_{12}$ -alkyl bedeuten oder worin  $R_5$  und  $R_6$  zusammen mit dem sie verbindenden N-Atom einen 5-, 6- oder 7-gliedrigen Ring bilden, der weitere Heteroatome tragen kann, oder lineares oder verzweigtes  $C_1-C_8$ -alkyl- $R_8$ , worin  $R_8$  ein Rest  $OR_4$ ,  $COOR_4$  oder  $NR_5R_6$  mit den vorstehend genannten Bedeutungen oder  $NH_2$  bedeutet, oder  $N^+R_5R_6R_7$ , worin  $R_5$ ,  $R_6$  und  $R_7$  die vorstehend genannten Bedeutungen haben,  $R_2$  und  $R_3$  unabhängig voneinander Wasserstoff, lineares oder verzweigtes  $C_1-C_4$  alkyl oder unsubstituiertes Aryl oder Aryl, das durch Cyano, Halogen,  $OR_4$  oder  $COOR_4$  worin  $R_4$  Wasserstoff oder lineares oder verzweigtes  $C_1-C_4$ -alkyl ist, Nitro, lineares oder verzweigtes  $C_1-C_8$ -alkyl,  $NHR_5$  oder  $NR_5R_6$  worin  $R_5$  und  $R_6$  gleich oder verschieden sind und je lineares oder verzweigtes  $C_1-C_{12}$ -alkyl bedeuten oder worin  $R_5$  und  $R_6$  zusammen mit dem sie verbindenden N-Atom einen 5-, 6- oder 7-gliedrigen Ring bilden, der weitere Heteroatome tragen kann, oder lineares oder verzweigtes  $C_1-C_8$ -alkyl- $R_7$ , worin  $R_7$  ein Rest  $OR_4$ ,  $COOR_4$  oder  $NR_5R_6$  mit den vorstehend genannten Bedeutungen oder  $NH_2$  bedeutet, oder  $-N^+R_5R_6R_7$ , worin  $R_5$ ,  $R_6$  und  $R_7$  die vorstehend genannten Bedeutungen haben, substituiert ist.

Falls bei den Verbindungen der Formel (1)  $R$ ,  $R_1$  und/oder  $R_8$   $-N^+R_5R_6R_7$  - bedeutet oder  $R_2$  und/oder  $R_3$  durch  $-N^+R_5R_6R_7$  substituiertes Aryl bedeutet, worin  $R_5$ ,  $R_6$  und  $R_7$  die vorstehende Bedeutungen haben, kommen als Anionen zur Ausgleichung der positiven Ladung auf der  $-N^+R_5R_6R_7$  Gruppe Halogenid wie z.B. Chlorid, Perchlorat, Sulfat, Nitrat,

Hydroxid,  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ , Carboxylat, Acetat, Tosylat oder Triflat in Betracht. Bevorzugt unter diesen sind Bromid und Chlorid.

Bei den Verbindungen der Formel (1), bei denen  $n$  2 oder 3 bedeutet, können die Reste  $R$  die gleiche oder unterschiedliche Bedeutungen aufweisen. Das gleiche gilt für Verbindungen der Formel (1), bei denen  $m$  2 oder 3 bedeutet, bezüglich der Reste  $R_1$ .

Bedeutet  $Y$  einen 1,2-Cyclohexylen-Rest, so kann dieser in jeder seiner stereoisomeren cis/trans Formen vorliegen.

Vorzugsweise bedeutet  $Y$  einen Rest der Formel  $-(\text{CH}_2)_r-$ , wobei  $r$  eine ganze Zahl von 1 bis 4, insbesondere 2 bedeutet oder der Formel  $-\text{C}(\text{R}_4)_2-(\text{CH}_2)_p-\text{C}(\text{R}_4)_2-$  worin  $p$  eine Zahl von 0 bis 3, insbesondere 0, und  $\text{R}_4$  unabhängig voneinander Wasserstoff oder  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -alkyl, vor allem Wasserstoff oder Methyl, bedeutet, oder einen 1,2-Cyclohexylenrest oder einen 1,2-Phenylene-Rest der Formel:



Halogen bedeutet vorzugsweise Chlor, Brom oder Fluor, wobei Chlor besonders bevorzugt ist.

Falls  $n$  oder  $m$  1 bedeuten, befinden sich die Gruppen  $R$  und  $R_1$  vorzugsweise in 4-Stellung des jeweiligen Benzolrings, ausser, wenn  $R$  bzw.  $R_1$  Nitro oder  $\text{COOR}_4$  bedeutet. In diesem Falle ist die Gruppe  $R$  bzw.  $R_1$  vorzugsweise in 5-Stellung. Falls  $R$  bzw.  $R_1$   $-\text{N}^{\oplus}\text{R}_5\text{R}_6\text{R}_7$  bedeutet, steht die Gruppe  $R$  bzw.  $R_1$  vorzugsweise in 4- oder 5-Stellung.

Falls  $n$  oder  $m$  2 bedeuten, befinden sich die beiden  $R$ -Gruppen oder  $R_1$ -Gruppen vorzugsweise in 4,6-Stellung des jeweiligen Benzolrings, ausser, wenn  $R$  bzw.  $R_1$  Nitro oder  $\text{COOR}_5$  bedeutet. In diesem Falle sind die beiden  $R$ -Gruppen bzw.  $R_1$ -Gruppen vorzugsweise in 3,5-Stellung.



Falls R oder R<sub>1</sub> Di(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>alkyl)amino bedeutet, so kann die Alkylgruppe geradkettig oder verzweigt sein. Vorzugsweise enthält sie 1 bis 8, insbesondere 1 bis 3 Kohlenstoffatome.

Vorzugsweise bedeuten die Reste R und R<sub>1</sub> Wasserstoff, OR<sub>4</sub>, N(R<sub>4</sub>)<sub>2</sub> oder N<sup>⊕</sup>(R<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, wobei in N(R<sub>4</sub>)<sub>2</sub> oder N<sup>⊕</sup>(R<sub>4</sub>)<sub>3</sub> die Gruppen R<sub>4</sub> unterschiedlich sein können und Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl sind, vor allem Methyl, Ethyl oder Isopropyl.

Die Reste R<sub>2</sub> und R<sub>3</sub> bedeuten vor allem Wasserstoff, Methyl, Ethyl oder unsubstituiertes Phenyl.

Aryl bedeutet z. B. Naphthyl oder vor allem Phenyl.

Falls R<sub>5</sub> und R<sub>6</sub> zusammen mit dem sie verbindenden N-Atom einen 5-, 6- oder 7-Ring bilden, so handelt es sich vor allem um einen Pyrrolidin-, Piperidin-, Morpholin- oder Piperazinring. Der Piperazinring kann am nicht mit dem Phenyl- bzw. Alkylrest verbundenen N-Atom substituiert sein, z. B. durch Alkyl.

Geeignete Anionen A sind beispielsweise Halogenid, wie z.B. Chlorid oder Bromid, Perchlorat, Sulfat, Nitrat, Hydroxid, BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, PF<sub>6</sub><sup>-</sup>, Carboxylat, Acetat, Tosylat oder Triflat. Bevorzugt unter diesen sind Chlorid, Bromid und Acetat.

Die Verbindungen der Formel (1) und (2) sind bekannt oder können auf an sich bekannte Art und Weise hergestellt werden. Die Mangankomplexe werden aus den entsprechenden Liganden und einer Manganverbindung hergestellt. Solche Herstellungsverfahren sind beispielsweise in den US-Patenten 5,281,578 und 4,066,459 und Bernardo et al., Inorg. Chem. 45 (1996) 387 beschrieben.

Bevorzugte Formulierungen der Granulate enthalten 1 bis 90 Gew. %, insbesondere 1 bis 30 Gew. % Mangankomplex vom Salentyp der Formel (1) oder (2), bezogen auf das Gesamtgewicht des Granulates.

Man kann anstatt eines einzigen, einheitlichen Mangankomplexes der Formel (1) oder (2) auch Mischungen aus zwei oder mehreren Mangankomplexen der Formel (1) oder (2) verwenden. Man kann auch Mischungen aus einem oder mehreren Mangankomplexen der

Formel (1) oder (2) und einem oder mehreren Liganden vom Salentyp verwenden. Liganden vom Salentyp, die in diesen Mischungen in Betracht kommen sind alle Liganden, die als Ausgangsverbindungen bei der Herstellung der Mangankomplexe der Formel (1) oder (2) gebraucht werden.

Als Lösungsverzögerer kommen für die erfindungsgemässen Granulate solche Verbindungen in Betracht, die bewirken, dass sich die Mangankomplexe langsamer in Wasser lösen, als ohne diese Lösungsverzögerer. In Frage kommen z. B.

1. anionische Dispergatoren,
2. nichtionogene Dispergatoren und
3. wasserlösliche organische Polymere.

Bei den verwendeten anionischen Dispergatoren handelt es sich z. B. um die im Handel erhältlichen wasserlöslichen anionischen Dispergiermittel für Farbstoffe, Pigmente etc. Insbesondere kommen folgende Produkte in Frage: Kondensationsprodukte aus aromatischen Sulfonsäuren und Formaldehyd, Kondensationsprodukte von aromatischen Sulfonsäuren mit ggf. chlorierten Diphenylen oder Diphenyloxiden und ggf. Formaldehyd, (Mono/Di-)Alkyl-naphthalinsulfonate, Na-Salze polymerisierter organischer Sulfosäuren, Na-Salze polymerisierter Alkyl-naphthalinsulfosäure, Na-Salze polymerisierter Alkylbenzolsulfosäure, Alkylarylsulfonate, Na-Salze von Alkylpolyglykolethersulfaten, polyalkylierte polynukleare Arylsulfonate, methylenverknüpfte Kondensationsprodukte von Arylsulfosäuren und Hydroxyarylsulfosäuren, Na-Salze von Dialkylsulfonobersteinsäure, Na-Salze von Alkyldiglykolethersulfaten, Na-Salze von Polynaphthalinmethansulfonaten, Lignin- oder Oxiligninsulfonate oder heterocyclische Polysulfonsäuren.

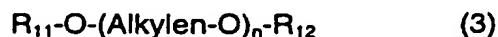
Besonders geeignete anionische Dispergatoren sind Kondensationsprodukte von Naphthalinsulfosäuren mit Formaldehyd, Na-Salze polymerisierter organischer Sulfosäuren, (Mono/Di-)Alkyl-naphthalinsulfonate, Polyalkylierte polynukleare Arylsulfonate, Na-Salze von polymerisierten Alkylbenzolsulfosäure, Ligninsulfonate, Oxiligninsulfonate und Kondensationsprodukte von Naphthalinsulfosäure mit einem Polychlormethyldiphenyl.

Geignete nichtionische Dispergatoren sind vor allem in Wasser emulgierbare, dispergierbare, oder lösliche Verbindungen mit einem Schmelzpunkt von mindestens 35°C.

Es handelt sich zum Beispiel um folgende Verbindungen:

1. Fettalkohole mit 8 bis 22 C-Atomen, vor allem Cetylalkohol,
2. Anlagerungsprodukte von vorzugsweise 2 bis 80 Mol Alkylenoxid, insbesondere Ethylenoxid, wobei einzelne Ethylenoxideinheiten durch substituierte Epoxide, wie styroloxid und/oder Propylenoxid ersetzt sein können, an höhere ungesättigte oder gesättigte Monoalkohole, Fettsäuren, Fettamine oder Fettamide mit 8 bis 22 C-Atomen oder an Benzylalkohole, Phenylphenole, Benzylphenole oder Alkylphenole, deren Alkylreste mindestens 4 Kohlenstoffatome aufweisen,
3. Alkylenoxid-, insbesondere Propylenoxid-Kondensationsprodukte (Blockpolymerisate),
4. Ethylenoxid-Propylenoxid-Addukte an Diamine, vor allem Ethylendiamin,
5. Umsetzungsprodukte aus einer 8 bis 22 C-Atome aufweisenden Fettsäure und einem primären oder sekundären, mindestens eine Hydroxyniederalkyl- oder Niederalkoxyniederalkylgruppe aufweisenden Amin oder Alkylenoxid-Anlagerungsprodukte dieser hydroxyalkylgruppenhaltigen Umsetzungsprodukte,
6. Sorbitanester, vorzugsweise mit langkettigen Estergruppen, oder ethoxylierte Sorbitanester, wie z. B. polyoxyethylen-Sorbitanmonolaurat mit 4 bis 10 Ethylenoxideinheiten oder Polyoxyethylen-Sorbitantrioleat mit 4 bis 20 Ethylenoxideinheiten,
7. Anlagerungsprodukte von Propylenoxid an einen drei- bis sechswertigen aliphatischen Alkohol von 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, z. B. Glycerin oder Penterithrit, und
8. Fettalkoholpolyglykolsmischether, insbesondere Anlagerungsprodukte von 3 bis 30 Mol Ethylenoxid und 3 bis 30 Mol Propylenoxid an aliphatische Monoalkohole von 8 bis 22 Kohlenstoffatomen.

Besonders geeignete nichtionogene Dispergatoren sind Tenside der Formel



worin

$R_{11}$   $C_8$ - $C_{22}$ -Alkyl oder  $C_8$ - $C_{18}$ -Alkenyl;

$R_{12}$  Wasserstoff;  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl; einen cycloaliphatischen Rest mit mindestens 6 C-Atomen oder Benzyl;

"Alkylen" einen Alkylenrest von 2 bis 4 Kohlenstoffatomen und

$n$  eine Zahl von 1 bis 60

bedeuten.

Die Substituenten  $R_{11}$  und  $R_{12}$  in der Formel (3) stellen vorteilhafterweise den Kohlenwasserstoffrest eines ungesättigten oder vorzugsweise gesättigten aliphatischen Monoalkohols mit

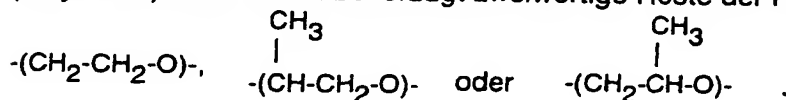
8 bis 22 Kohlenstoffatomen dar. Der Kohlenwasserstoffrest kann geradkettig oder verzweigt sein. Vorzugsweise bedeuten  $R_{11}$  und  $R_{12}$  unabhängig voneinander je einen Alkylrest mit 9 bis 14 C-Atomen.

Als aliphatische gesättigte Monoalkohole können natürliche Alkohole, wie z.B. Laurylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol oder Stearylalkohol, sowie synthetische Alkohole, wie z.B. 2-Ethylhexanol, 1,1,3,3-Tetramethylbutanol, Octan-2-ol, Isononylalkohol, Trimethylhexanol, Trimethylnonylalkohol, Decanol,  $C_9$ - $C_{11}$ -Oxoalkohol, Tridecylalkohol, Isotridecylalkohol oder lineare primäre Alkohole (Alfole) mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen in Betracht kommen. Einige Vertreter dieser Alfole sind Alfol (8-10), Alfol (9-11), Alfol (10-14), Alfol (12-13) oder Alfol (16-18). ("Alfol" ist ein eingetragenes Warenzeichen).

Ungesättigte aliphatische Monoalkohole sind beispielsweise Dodecenyalkohol, Hexadecenyalkohol oder Oleylalkohol.

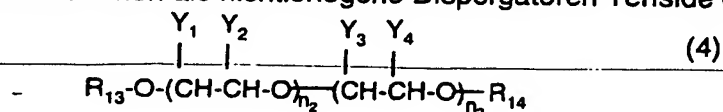
Die Alkoholreste können einzeln oder in Form von Gemischen aus zwei oder mehreren Komponenten vorhanden sein, wie z.B. Mischungen von Alkyl- und/oder Alkenylgruppen, die sich von Sojafettsäuren, Palmkernfettsäuren oder Talgölen ableiten.

(Alkylen-O)-Ketten sind bevorzugt zweiwertige Reste der Formeln



Beispiele für einen cycloaliphatischen Rest sind Cycloheptyl, Cyclooctyl oder vorzugsweise Cyclohexyl.

Vorzugsweise kommen als nichtionogene Dispergatoren Tenside der Formel



in Betracht, worin

$R_{13}$   $C_8$ - $C_{22}$ -Alkyl;

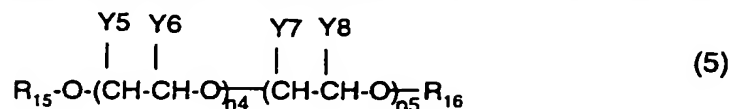
$R_{14}$  Wasserstoff oder  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl;

$Y_1$ ,  $Y_2$ ,  $Y_3$  und  $Y_4$ , unabhängig voneinander, Wasserstoff, Methyl oder Ethyl;

$n_2$  eine Zahl von 0 bis 8; und

$n_3$  eine Zahl von 2 bis 40;  
bedeuten.

Weitere wichtige nichtionogene Dispergatoren entsprechen der Formel



worin

$\text{R}_{15}$   $\text{C}_9$ - $\text{C}_{14}$ -Alkyl;

$\text{R}_{16}$   $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -Alkyl;

$\text{Y}_5$ ,  $\text{Y}_6$ ,  $\text{Y}_7$  und  $\text{Y}_8$ , unabhängig voneinander, Wasserstoff, Methyl oder Ethyl, wobei einer der Reste  $\text{Y}_5$ ,  $\text{Y}_6$  bzw.  $\text{Y}_7$ ,  $\text{Y}_8$  immer Wasserstoff ist; und

$n_4$  und  $n_5$ , unabhängig voneinander, eine ganze Zahl von 4 bis 8;  
bedeuten.

Die nichtionogenen Dispergatoren der Formeln (3) bis (5) können als Gemische eingesetzt werden. So kommen beispielsweise als Tensidgemische nicht-endgruppenverschlossene Fettalkoholethoxylate der Formel (3), d.h. Verbindungen der Formel (3), worin

$\text{R}_{11}$   $\text{C}_8$ - $\text{C}_{22}$ -Alkyl,

$\text{R}_{12}$  Wasserstoff und

die Alkylen-O-Kette den Rest  $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})-$

bedeuten sowie endgruppenverschlossene Fettalkoholethoxylate der Formel (5) in Betracht.

Als Beispiele für die nichtionogenen Dispergatoren der Formeln (3), (4) oder (5) sind Umsetzungsprodukte eines  $\text{C}_{10}$ - $\text{C}_{13}$ -Fettalkohols, z.B. eines  $\text{C}_{13}$ -Oxoalkohols mit 3 bis 10 Mol Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Butylenoxid oder das Umsetzungsprodukt aus einem Mol eines  $\text{C}_{13}$ -Fettalkohols mit 6 Mol Ethylenoxid und 1 Mol Butylenoxid zu nennen, wobei die Additionsprodukte jeweils mit  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -Alkyl, vorzugsweise Methyl oder Butyl endgruppenverschlossen sein können.

Diese Dispergatoren können einzeln oder als Mischungen aus zwei oder mehreren Dispergatoren verwendet werden.

Anstelle von oder zusätzlich zu dem anionischen oder nichtionischen Dispergator können die erfindungsgemäss in Granulate in wasserlösliches organisches Polymer als Lösungsverzögerer enthalten. Diese Polymere können einzeln oder als Mischungen von zwei oder

mehreren Polymeren verwendet werden. Vorzugsweise setzt man ein solches Polymer zur Verbesserung der mechanischen Stabilität der Granulate zu und/oder wenn bei der späteren Verwendung der Granulate im Waschmittel das Lösen des Mangankomplexen vom Salentyp in der Waschflotte kontrolliert werden soll und/oder wenn eine bessere Wirkung als Farbstoffinhibitor erwünscht ist.

Als wasserlösliche Polymere kommen z. B. Polyethylenglykole, Copolymere von Ethylenoxid mit Propylenoxid, Gelatine, Polyacrylate, Polymethacrylate, Polyvinylpyrrolidone, Vinylpyrrolidone, Vinylacetate, Polyvinylimidazole, Polyvinylpyridin-N-oxide, Copolymere von Vinylpyrrolidon mit langkettigen  $\alpha$ -Olefinen, Copolymere von Vinylpyrrolidon mit Vinylimidazol, Poly(vinylpyrrolidon/dimethylaminoethylmethacrylate), Copolymere von Vinylpyrrolidon/dimethylaminopropylmethacrylamiden, Copolymere von Vinylpyrrolidon/dimethylaminopropylacrylamiden, Quarternisierte Copolymere von Vinylpyrrolidonen und Dimethylaminoethylmethacrylaten, Terpolymere von Vinylcaprolactam/Vinylpyrrolidon/Dimethylaminoethylmethacrylaten, Copolymere von Vinylpyrrolidon und Methacrylamidopropyl-Trimethylammoniumchlorid, Terpolymere von Caprolactam/Vinylpyrrolidon/Dimethylaminoethylmethacrylaten, Copolymere aus Styrol und Acrylsäure, Polycarbonsäuren, Polyacrylamide, Carboxymethylcellulose, Hydroxymethylcellulose, Polyvinylalkohole, ggf. verseiftes Polyvinylacetat, Copolymere aus Ethylacrylat mit Methacrylat und Methacrylsäure, Copolymere aus Maleinsäure mit ungesättigten Kohlenwasserstoffen sowie Mischpolymerisate aus den genannten Polymeren in Frage.

Unter diesen organischen Polymeren sind Carboxymethylcellulose, Polyacrylamide, Polyvinylalkohole, Polyvinylpyrrolidone, Gelatine, verseifte Polyvinylacetate, Copolymere aus Vinylpyrrolidon und Vinylacetat sowie Polyacrylate, Copolymere aus Ethylacrylat mit Methacrylat und Methacrylsäure und Polymethacrylate besonders bevorzugt.

Die Lösungsverzögerer werden in einer Menge von 10 bis 95 Gew. %, vorzugsweise 15 bis 85 Gew. % und insbesondere 25 bis 75 Gew. %, bezogen auf das Gesamtgewicht der Granulate, eingesetzt.

Die erfindungsgemässen Granulate können weitere Zusätze enthalten, beispielsweise Netzmittel, wasserunlösliche oder wasserlösliche Farbstoffe oder Pigmente sowie Füllstoff

und optische Aufheller. Diese Zusätze sind in einer Menge von 0 bis 20 Gew. %, bezogen auf das Gesamtgewicht der Granulate, vorhanden.

Die Herstellung der erfindungsgemässen Granulate erfolgt z. B. ausgehend von:

a) einer Lösung oder Suspension mit anschliessendem Trocknungs-/Formgebungsschritt oder

b) einer Suspension des Wirkstoffes in einer Schmelze mit anschliessender Formgebung und Erstarrung.

a) Man löst zunächst den anionischen oder nichtionischen Dispergator und/oder das Polymer und gegebenenfalls die weiteren Zusätze in Wasser und rührt, gegebenenfalls unter Erwärmen, so lange, bis eine homogene Lösung erhalten wird. Anschliessend wird in dieser wässrigen Lösung der Mangankomplex vom Salentyp gelöst oder suspendiert. Der Feststoffgehalt der Lösung sollte vorzugsweise mindestens 30 Gew. %, vor allem 40 bis 50 Gew. %, bezogen auf das Gesamtgewicht der Lösung betragen. Die Viskosität der Lösung liegt bevorzugt unter 200 mPas.

Der so zubereiteten wässrigen Lösung, enthaltend den Mangankomplex vom Salentyp, wird dann in einem Trocknungsschritt bis auf eine Restmenge sämtliches Wasser entzogen, wobei gleichzeitig Feststoffpartikel (Granulate) gebildet werden. Zur Herstellung der Granulate aus der wässrigen Lösung sind bekannte Verfahren geeignet. Prinzipiell eignen sich sowohl Verfahren mit einer kontinuierlichen als auch mit einer diskontinuierlichen Prozessführung. Bevorzugt werden kontinuierlich arbeitende Prozesse, insbesondere Sprühtrocknungs- und Wirbelschicht-Granulationsverfahren angewendet.

Geeignet sind insbesondere Sprühtrocknungsverfahren, in denen die Wirkstofflösung in eine Kammer mit zirkulierender heisser Luft gesprüht wird. Die Atomisierung der Lösung erfolgt z. B. mit Einstoff- oder 2-Stoffdüsen oder durch den Dralleffekt einer schnell rotierenden Scheibe. Das Sprühtrocknungsverfahren kann zur Vergrösserung der Partikelgrösse mit einer zusätzlichen Agglomeration der Flüssigkeitspartikel mit festen Keimen in einem in der Kammer integrierten Wirbelbett kombiniert werden (sog. Fluid-Spray). Die aus einem konventionellen Sprühtrocknungsverfahren entstandenen Feinpartikel (<100µm) können gegebenenfalls nach dem Abtrennen aus dem Abluftgasstrom ohne weitere Behandlung als

- Keime direkt in den Sprühkegel des Atomisators des Sprühtrockners zur Agglomeration mit den Flüssigkeitstropfen des Wirkstoffes zugeführt werden.

Den Lösungen, enthaltend das Mangankomplex vom Salentyp, Lösungsverzögerer und weitere Zusätze, lässt sich das Wasser während des Granulationsschrittes rasch entziehen und ein Agglomerieren der sich im Sprühkegel bildenden Tropfen, bzw. Tropfen mit Feststoffpartikeln ist ausdrücklich beabsichtigt.

Falls erforderlich, werden die im Sprühtrockner gebildeten Granulate in einem kontinuierlich arbeitenden Verfahren, z.B. durch einen Siebungsvorgang abgetrennt. Die Feinanteile und das Überkorn werden im Verfahren entweder direkt (ohne Zwischenlösen) rezykliert oder in der flüssigen Wirkstoffformulierung gelöst und anschliessend nochmals granuliert.

Die erfindungsgemässen Granulate sind abriebfest, staubarm, rieselfähig und gut dosierbar.

Sie zeichnen sich durch eine von der Formulierungsszusammensetzung kontrollierbaren Lösegeschwindigkeit im Wasser aus. Sie finden Verwendung vor allem in Waschmittel-formulierungen als Farbstofftransferinhibitoren. Sie können in der gewünschten

Konzentration des Mangankomplexes vom Salentyp direkt einer Waschmittelformulierung zugesetzt werden. Diese Verwendung stellt einen weiteren Gegenstand der vorliegenden Erfindung dar.

Soll der farbige Aspekt der Granulate im Waschmittel unterdrückt werden, dann lässt sich dies z. B. durch Einbettung des Granulats in einen Tropfen aus einer weisslichen, schmelzbaren Substanz ("wasserlösliches Wachs"), bzw. durch Zusatz eines weissen Pigmentes (z.B.  $\text{TiO}_2$ ) in die Formulierung des Granulats erreichen oder bevorzugt durch Umhüllen des Granulats durch eine Schmelze, bestehend z. B. aus einem wasserlöslichen Wachs, so wie es in der EP-B-0323 407 B1 beschrieben ist, wobei der Schmelze ein weisser Feststoff (z.B. Titandioxyd) zugesetzt wird, um den Maskierungseffekt der Hülle zu verstärken.

b) Der Mangankomplex vom Salentyp wird vor der Schmelzgranulierung in einem separaten Schritt getrocknet und falls erforderlich in einer Mühle trocken gemahlen, so dass alle Feststoffpartikel  $< 50\mu\text{m}$  sind. Die Trocknung erfolgt in einer für diesen Zweck üblichen Anlage, z. B. in ein m Schaufeltrockner, Vakuumschrank oder Gefriertrockner



Der feinkörnige Mangankomplex wird in der Schmelze des Trägermaterials suspendiert und homogenisiert. Die gewünschten Granulate werden aus der Suspension in einem Formgebungsschritt unter gleichzeitiger Erstarrung der Schmelze hergestellt. Die Wahl des geeigneten Schmelzgranulierungsverfahrens ist bedingt durch die gewünschte Grösse der Granulate. Prinzipiell eignen sich alle Verfahren, mit denen sich Granulate in einer Partikelgrösse zwischen 0,1 und 4 mm herstellen lassen. Dies sind Zertropfungsverfahren (mit Erstarrung auf einem Kühlband), Schmelzprillierung (Kühlmedium Gas/Flüssigkeit), Schuppierung mit anschliessendem Zerkleinerungsschritt, wobei die Granulierungsanlage kontinuierlich oder diskontinuierlich betrieben wird.

Falls der farbige Aspekt der Granulate im Waschmittel unterdrückt werden dann, dann können neben des Mangankomplexes in der Schmelze auch weisse, bzw. farbige Pigmente suspendiert werden, die nach der Erstarrung dem Granulat den gewünschten Farbaspekt verleihen (z.B. Titandioxyd).

Einen weiteren Gegenstand der vorliegenden Erfindung stellen daher Waschmittelformulierungen dar, enthaltend

- I) 5 - 90 %, vorzugsweise 5 - 70 % A) eines anionischen Tensids und/oder B) eines nichtionischen Tensids,
- II) 5 - 70 %, vorzugsweise 5 - 50 %, insbesondere 5 - 40 % C) einer Buildersubstanz,
- III) 0,1 - 30 %, vorzugsweise 1 - 12 % D) eines Peroxids und
- IV) ein erfindungsgemässes Granulat in einer solchen Menge, dass die Waschmittelformulierung 0,005-2%, vorzugsweise 0,02-1 %, insbesondere 0,1-0,5 % des reinen Mangankomplexes der Formel (1) oder (2) enthält. Die Prozentangaben bedeuten jeweils Gewichtsprozent, bezogen auf das Gesamtgewicht des Waschmittels.

Das Waschmittel kann in fester oder flüssiger Form vorliegen. In flüssiger Form aber vorzugsweise als nichtwässriges Waschmittel, enthaltend nicht mehr als 5, vorzugsweise 0 bis 1 Gew. % Wasser, und als Basis eine Suspension einer Buildersubstanz in einem nichtionischen Tensid haben, z. B. wie in der GB-A-2,158,454 beschrieben.

Vorzugsweise liegt das Waschmittel jedoch als Pulver oder Granulat vor.

Dieses kann z. B. hergestellt werden, indem man zunächst ein Ausgangspulver herstellt durch Sprühtrocknen einer wässrigen Anschlammung, enthaltend alle vorstehend aufgeführten Komponenten ausser den Komponenten D) und E), und anschliessend die trockenen Komponenten D) und E) zugibt und alles miteinander vermischt.

Es ist ausserdem möglich, von einer wässrigen Anschlammung auszugehen, die zwar die Komponenten A) und C), die Komponente B) aber nicht oder nur teilweise enthält. Die Anschlammung wird sprühgetrocknet, dann die Komponente E) mit der Komponente B) vermischt und zugesetzt und anschliessend wird die Komponente D) trocken zugemischt.

Vorzugsweise werden die Komponenten in solchen Mengen miteinander vermischt, dass man ein festes Kompaktwaschmittel als Granulat erhält mit einem spezifischen Gewicht von mindestens 500 g/l.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird die Herstellung des Waschmittels in drei Stufen durchgeführt. In der ersten Stufe wird eine Mischung aus anionischem Tensid, (und gegebenenfalls einem kleinen Anteil nichtionischem Tensid) und Buildersubstanz hergestellt. In der zweiten Stufe wird diese Mischung mit der Hauptmenge nichtionischen Tensids besprüht und in der dritten Stufe werden dann Peroxid, gegebenenfalls Katalysator und das erfindungsgemässe Granulat zugegeben. Dieses Verfahren wird üblicherweise in einem Fliessbett durchgeführt.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform werden die einzelnen Stufen nicht vollständig getrennt ausgeführt, so dass eine gewisse Überlappung zwischen ihnen auftritt. Dieses Verfahren wird üblicherweise in einem Extruder durchgeführt, um Granulate in Form von "Megaperls" zu erhalten.

---

Das anionische Tensid A) kann z. B. ein Sulfat-, Sulfonat- oder Carboxylat-Tensid oder eine Mischung aus diesen sein.

Bevorzugte Sulfate sind solche mit 12 - 22 C-Atomen im Alkylrest, ggf. in Kombination mit Alkylethoxysulfaten, deren Alkylrest 10 - 20 C-Atome besitzt.

Bevorzugte Sulfonate sind z. B. Alkylbenzolsulfonate mit 9 - 15 C-Atomen im Alkylrest und/oder Alkyl-naphthalinsulfonate mit 6 bis 16 C-Atomen im jeweiligen Alkylrest.

Das Kation bei den anionischen Tensiden ist vorzugsweise ein Alkalimetallkation, insbesondere Natrium.

Bevorzugte Carboxylate sind Alkalimetallsarcosinate der Formel  $R-CO-N(R^1)-CH_2COOM^1$ , worin R Alkyl oder Alkenyl mit 8 - 18 C-Atomen im Alkyl- oder Alkenylrest,  $R^1$  C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl und M<sup>1</sup> ein Alkalimetall bedeutet.

Das nichtionische Tensid B) kann z. B. ein Kondensationsprodukt von 3 - 8 Mol Ethylenoxid mit 1 Mol primärem Alkohol, der 9 - 15 C-Atome besitzt, sein.

Als Buildersubstanz C) kommen z. B. Alkalimetallphosphate, insbesondere Triphosphate, Karbonate oder Bikarbonate, insbesondere deren Natriumsalze, Silikate, Aluminiumsilikate, Polycarboxylate, Polycarbonsäuren, organische Phosphonate, Aminoalkylenpoly(alkylenphosphonate) oder Mischungen dieser Verbindungen in Betracht.

Besonders geeignete Silikate sind Natriumsalze von kristallinen Schichtsilikaten der Formel  $NaHSi_tO_{2t+1} \cdot pH_2O$  oder  $Na_2Si_tO_{2t+1} \cdot pH_2O$ , worin t eine Zahl zwischen 1,9 und 4 und p eine Zahl zwischen 0 und 20 ist.

Von den Aluminiumsilikaten sind die kommerziell unter den Namen Zeolit A, B, X und HS erhältlichen bevorzugt sowie Mischungen, enthaltend zwei oder mehrere dieser Komponenten.

Bevorzugt unter den Polycarboxylaten sind die Polyhydroxycarboxylate, insbesondere Citrate, und Acrylate sowie deren Copolymere mit Maleinsäureanhydrid.

Bevorzugte Polycarbonsäuren sind Nitrilotriessigsäure, Ethylendiamintetraessigsäure sowie Ethylendiamindisuccinat sowohl in racemischer Form als auch die enantiomerenreine S,S-Form.

Besonders geeignete Phosphonate oder Aminoalkylenpoly(alkylenphosphonate) sind Alkalimetallsalze der 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure, Nitrilotris(methylenphosphonsäure), Ethylendiamintetramethylenphosphonsäure und Diethylentriaminpenta-methylenphosphonsäure.

Als Peroxidkomponente D) kommen z. B. die in der Literatur bekannten und im Markt erhältlichen organischen und anorganischen Peroxide in Frage, die Textilmaterialien bei üblichen Waschttemperaturen, beispielsweise bei 10 bis 95 °C bleichen.

Bei den organischen Peroxiden handelt es sich beispielsweise um Mono- oder Polyperoxide, insbesondere um organische Persäuren oder deren Salze, wie Phthalimidoperoxy-capronsäure, Peroxybenzoesäure, Diperoxydodecandisäure, Diperoxy-nonandisäure, Diperoxydecandisäure, Diperoxyphthalsäure oder deren Salze.

Vorzugsweise verwendet man jedoch anorganische Peroxide, wie z. B. Persulfate, Perborate, Percarbonate und oder Persilikate. Man kann selbstverständlich auch Mischungen aus anorganischen und/oder organischen Peroxiden verwenden. Die Peroxide können in unterschiedlichen Kristallformen und mit unterschiedlichem Wassergehalt vorliegen und sie können auch zusammen mit anderen anorganischen oder organischen Verbindungen eingesetzt werden, um ihre Lagerstabilität zu verbessern.

Die Zugabe der Peroxide zu dem Waschmittel erfolgt vorzugsweise durch Mischen der Komponenten, z. B. mit Hilfe eines Schneckendosiersystems und/oder eines Fließbettmischers.

Die Waschmittel können zusätzlich zu den erfindungsgemässen Granulaten einen oder mehrere optische Aufheller enthalten, beispielsweise aus der Klasse Bis-triazinylamino-stilben-disulfonsäure, Bis-triazolyl-stilben-disulfonsäure, Bis-styryl-biphenyl oder Bis-benzofuranylbiphenyl, ein Bis-benzoxalylderivat, Bis-benzimidazolylderivat, Cumarinderivat oder ein Pyrazolinderivat.

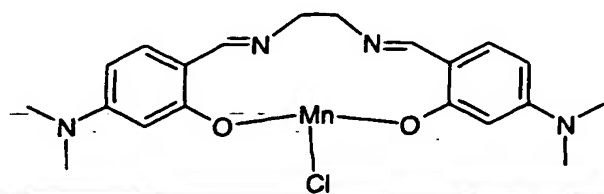
Ferner können die Waschmittel Suspendiermittel für Schmutz, z. B. Natriumcarboxymethylcellulose, pH-Regulatoren, z. B. Alkali oder Erdalkalimetallsilikate, Schaumregula-

z. B. Natriumsulfat, Duftstoffe sowie gegebenenfalls, Antistatica und Weichspüler, Enzyme, wie Amylase, Bleichmittel, Pigmente und/oder Nuanciermittel enthalten. Diese Bestandteile müssen selbstverständlich stabil gegenüber dem eingesetzten Bleichmittel sein.

Weitere bevorzugte Zusätze zu den erfindungsgemässen Waschmitteln sind Polymere, die Anschmutzungen beim Waschen von Textilien durch in der Waschflotte befindliche Farbstoffe, die sich unter Waschbedingungen von den Textilien abgelöst haben, verhindern. Vorzugsweise handelt es sich um Polyvinylpyrrolidone, Polyvinylimidazole oder polyvinylpyridine N-oxiden, die gegebenenfalls durch Einbau von anionischen oder kationischen Substituenten modifiziert sind, insbesondere um solche mit einem Molekulargewicht im Bereich von 5000 bis 60000, vor allem von 10000 bis 50000. Diese Polymere werden vorzugsweise in einer Menge von 0,05 bis 5 Gew. %, vor allem 0,2 bis 1,7 Gew. %, bezogen auf das Gesamtgewicht des Waschmittels, eingesetzt.

Zusätzlich können die erfindungsgemässen Waschmittel noch sog. Perborat-Aktivatoren, wie z.B. TAED, SNOBS oder TAGU enthalten. Bevorzugt ist TAED, das vorzugsweise in einer Menge von 0,05 bis 5 Gew. %, vor allem 0,2 bis 1,7 Gew. %, bezogen auf das Gesamtgewicht des Waschmittels, eingesetzt wird.

Die folgenden Beispiele dienen zur Erläuterung der Erfindung, ohne sie darauf zu beschränken. Teile und Prozentangaben beziehen sich auf das Gewicht, falls nicht anders angegeben. Der verwendete Mangankomplex in den Beispielen ist die Verbindung der Formel (1a)



(1a)

In diesen Beispielen werden 5 verschiedene Granulate verwendet.

**Beispiel 1:** 150 g Polyvinylalkohol (PVA) (MG=15000) werden in 850 g Wasser bei ca. 50 °C gelöst. Nach dem sich das PVA vollständig gelöst hat, werden d r Lösung 7,5 g des

Filterkuchens (Aktivgehalt = 45,3%) des Mangankomplexes mit der Struktur (1a) zugesetzt und der Komplex unter Rühren gelöst.

Anschliessend wird die Lösung im Sprühtrockner, ausgestattet mit einer 2-Stoffdüse, sprühgetrocknet. Die Ablufttemperatur beträgt 120 °C bei einer Zulufttemperatur von 210 °C. Man erhält ein fliessfähiges Granulat mit einer mittleren Korngrösse von 15 µm und einem Restwassergehalt von 10 %. Das so hergestellte Granulat enthält 2 % des Mangankomplexes mit der Struktur (1a).

#### Beispiele 2 bis 4:

Nach dem gleichem Verfahren werden Granulate mit folgender Zusammensetzung hergestellt:

Bsp. Nr.	Mangan-komplex	Gew.% Mangan-komplex	Polymer	Gew. % Polymer	Gew.% Restfeuchte Granulat
2	Struktur (1a)	2	Natriumcarboxymethylcellulose	87	11
3	Struktur (1a)	2	Gelatine	84	14
4	Struktur (1a)	2	Copolymer aus Ethylacrylat mit Methacrylat und Methacrylsäure	91	7

#### Beispiel 5:

Feuchter Filterkuchen des Mangankomplexes mit der Struktur (1a) wird im Vakuumschrank getrocknet, so dass die Restfeuchte 5,2 % beträgt. Der getrocknete Mangankomplex wird in einer Labormühle gemahlen, so dass die mittlere Partikelgrösse bei 36 µm liegt.

200 g Polyethylenglykol 8000 (Schmelzpunkt 63 °C) werden in einem Doppelmantelgefäss mit Rührer und beheizbarem Austritt (umgebaut zu einer Düse mit Durchmesser 0,8 mm) vorgelegt. Das Polyethylenglykol wird unter Stickstoff auf 120 °C erwärmt. In die heisse Schmelze werden 2,042 g des gemahlene Mangankomplexes mit der Struktur (1a) eingerührt und die Suspension während weiterer 30 Minuten homogenisiert.

Die heisse Suspension wird langsam auf einen gekühlten rotierenden Metallring getropft.

Die heissen Tropfen erstarren in ca. 10 Sekunden zum gewünschten Granulat mit Durchmesser von durchschnittlich 2 mm. Die Grösse der Granulate lässt sich z.B. mit der Temperatur der Schmelze steuern. Die Granulate enthalten 2% des Mangankomplexes mit der Struktur (1a).

**Beispiel 6:** Freisetzung des Mangankomplexes in Lösung:

Die Geschwindigkeit, mit der die Granulate den Mangankomplex in eine alkalische Lösung bei 40 °C freisetzen, wird wie folgt bestimmt:

0.1107 g Granulat wird unter Rühren auf Zeitpunkt 0 zu 100 ml Boraxpuffer (pH=10, 0.03 g/L di-Natriumtetraborat und 0.042 g/L Natriumhydroxid) gegeben. Nach bestimmten Zeiten wird eine Probe der Lösung genommen und davon ein Absorptionsspektrum gemessen. Der Mangankomplex hat eine Absorptionbande bei 405 nm. Die optische Dichte einer Lösung von 0.022 g/L des vollständig gelösten Katalysators bei 405 nm beträgt 1.6. Die untenstehende Tabelle zeigt die Resultate. Aus der Tabelle ist ersichtlich, dass die verschiedenen Granulate den Mangankomplex langsam und kontrolliert in die Lösung freisetzen.

Granul. Aus Beispiel	Optische Dichte bei 405 nm							
	1 Min	7 Min	13 Min	19 Min	25 Min	31 Min	60 Min	120 Min
1	0.06	0.34	0.60	0.77	0.92	1.02	1.26	1.35
2	-	0.24	0.40	0.55	0.68	0.78	1.05	1.23
3	0.49	1.41	1.57	1.57	1.57	1.57	1.57	-
4	0.86	1.11	1.12	1.14	1.15	1.16	1.20	-
5	0.77	1.63	1.63	1.63	1.63	1.63	1.63	-

**Beispiel 7:** Zur Untersuchung der Wirksamkeit der Granulate als Farbstofftransferinhibitoren wird die DTI- Wirksamkeit bestimmt. Die DTI (Dye transfer inhibition/ Farbstofftransferverhinderung) - Wirksamkeit  $a$  ist als folgender Prozentsatz definiert.

$$a = ([Y(E) - Y(A)] / [Y(W) - Y(A)]) * 100$$

wobei  $Y(W)$ ,  $Y(A)$  und  $Y(E)$  die CIE-Helligkeiten des weissen Materials, des ohne Zusatz von Farbstofftransferinhibitor behandelten Materials und des mit Zusatz von

Farbstofftransferinhibitor behandelten Materials in dieser Reihenfolge bedeuten.  $a=0$  charakterisiert ein vollständig nutzloses Produkt, dessen Zusatz zur Waschlauge dem Farbstofftransfer freien Lauf lässt.  $a=100\%$  dagegen entspricht einem perfekten Farbstofftransferinhibitor, der die Anfärbung des Weissmaterials vollständig unterbindet.

Zur Ermittlung der Prüfdaten wird das folgende Testsystem verwendet: 5 g weisses Baumwollgewebe werden in 80 ml Waschlauge behandelt. Diese Lauge enthält das Standard-waschmittel ECE phosphatfrei (456 IEC) EMPA, Schweiz, in einer Konzentration von 7,5 g/l, 8,6 mmol/l  $H_2O_2$  und 5 g mit Farbstoff R Bk 5 (Reactive Black 5) gefärbtes Baumwollgewebe. Der Waschprozess findet in einem Becher in einem LINITEST-Apparat während 30 Min. bei 40 °C statt. Der Farbstofftransferinhibitor wird in der jeweils angegebenen Menge zugegeben. Die Reflexionsspektren der Muster werden mit einem SPECTRAFLASH 2000 gemessen und gemäss Standardprozedur nach CIE in Helligkeiten (D65/10) transformiert.

Aus der untenstehenden Tabelle ist ersichtlich, dass die Granulate eine erheblich bessere DTI-Wirkung zeigen als der reine Mangankomplex, obwohl die absolute zudosierte Menge des reinen Mangankomplexes in allen 6 Experimenten gleich ist.

Farbstoff-transfer-inhibitor	0.00177g (1a)	0.0886g Granul. aus Beispiel 1	0.0886g Granul. aus Beispiel 2	0.0886g Granul. aus Beispiel 3	0.0886g Granul. aus Beispiel 4	0.0886g Granul. aus Beispiel 5
a (%)	0	38	57	27	18	58

\* Die angegebene Menge des reinen Mangankomplexes wurde in Form einer konzentrierten methanolischen Lösung zudosiert. Siehe Beispiel 1 für die Definition der Farbstofftransferinhibitoren

**Beispiel 8:** Zur Ermittlung der Prüfdaten wird das folgende Testsystem verwendet: 7.5 g weisses Baumwollgewebe werden 30 Min. Bei 40 °C in 80 ml Waschlauge behandelt. Diese Lauge enthält das Standard-waschmittel ECE phosphatfrei (456 IEC) EMPA, Schweiz, in einer Konzentration von 7,5 g/l und 8,6 mmol/l  $H_2O_2$ . Als Farbstoff wird R Bk 5 in der 133 %-Formulierung verwendet. Der Farbstoff wird in Form einer konzentrierten Lösung mit einer



Weise wird das langsame Ausbluten von Farbstoffen aus farbigen Textilien simuliert. Die Farbstoffkonzentration in der Waschflotte in Funktion der Zeit ( $K(t)$ ,  $K$  in mg/L,  $t$  in Min.) ohne Farbstofftransferinhibitor und ohne Gewebe wird dabei beschrieben durch die Funktion:

$$K(t) = 4.9 \cdot (1 - \exp(-0.059 \cdot t)) + 8.0 \cdot (1 - \exp(-1.46 \cdot t))$$

Die Farbstoffkonzentration nach 30 Min. ist damit 12 mg/L. Der Farbstofftransferinhibitor wird in der jeweils angegebenen Menge am Anfang des Experimentes zugegeben. Die Reflexionsspektren der Muster werden mit einem SPECTRAFLASH 2000 gemessen und gemäss Standardprozedur nach CIE in Helligkeiten (D65/10) transformiert.

Aus der untenstehenden Tabelle ist ersichtlich, dass die Granulate eine erheblich bessere DTI-Wirkung [siehe Beispiel 7 für die Definition von  $a$  (%)] als der reine Mangankomplex zeigen, obwohl die absolute zudosierte Menge des reinen Mangankomplexes in allen 6 Experimenten gleich ist,

Farbstoff-transfer-inhibitor	0.00177g (1a)	0.0886g Granul. aus Beispiel 1	0.0886g Granul. aus Beispiel 2	0.0886g Granul. aus Beispiel 3	0.0886g Granul. aus Beispiel 4	0.0886g Granul. Aus Beispiel 5
$a$ (%)	24	56	72	48	56	72

\* Die angegebene Menge des reinen Mangankomplexes wurde in Form einer konzentrierten methanolischen Lösung zudosiert. Siehe Beispiel 1 für die Definition der Farbstofftransferinhibitoren.

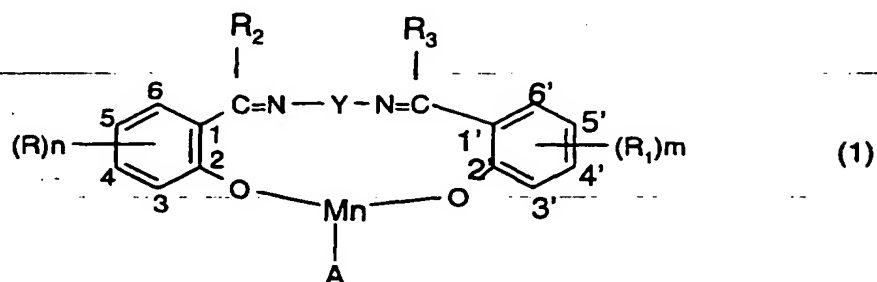


### Patentansprüche

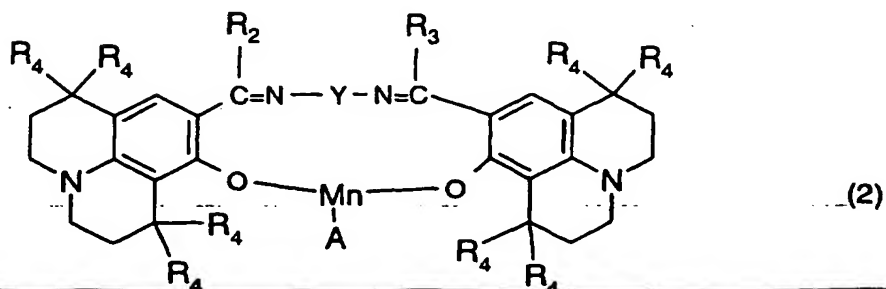
1. Wasserlösliche Granulate von Mangankomplexen vom Salentyp, enthaltend

- a) 1 bis 90, vorzugsweise 1 bis 30 Gew. % eines wasserlöslichen Mangankomplexes vom Salentyp,
- b) 10 bis 95 Gew. % eines Lösungsverzögerers,
- c) 0 bis 20 Gew. % eines weiteren Zusatzes und
- d) 3 bis 15 Gew. % Wasser, bezogen auf das Gesamtgewicht des Granulates.

2. Granulate gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie als Mangankomplex eine Verbindung der Formel



oder



enthalten, worin

A ein Anion;

n 0, 1, 2 oder 3,

m 0, 1, 2 oder 3.

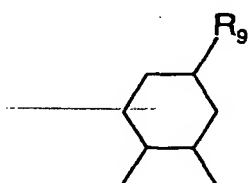
$R_4$  Wasserstoff oder lineares oder verzweigtes  $C_1$ - $C_4$  alkyl,

$Y$  ein linearer oder verzweigter Alkylenrest der Formel  $-[C(R_4)_2]_r-$ , wobei  $r$  eine ganze Zahl von 1 bis 8 und die  $R_4$ -Reste unabhängig voneinander die vorstehend genannten Bedeutungen haben;

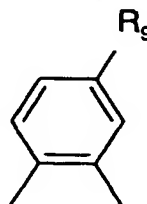
$-CX=CX-$ , worin  $X$  Cyano, lineares oder verzweigtes  $C_1$ - $C_8$ -alkyl oder Di(lineares oder verzweigtes  $C_1$ - $C_8$ -alkyl)-amino,

$-(CH_2)_q-NR_4-(CH_2)_q-$ , worin  $R_4$  die vorstehend genannte Bedeutung hat und  $q$  1, 2, 3 oder 4; oder

ein 1,2-Cyclohexylenrest der Formel:



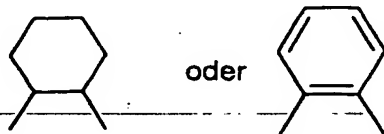
oder ein 1,2-Arylrest der Formel



worin  $R_9$  Wasserstoff,  $SO_3H$ ,  $CH_2OH$  oder  $CH_2NH_2$  ist,

$R$  und  $R_1$  unabhängig voneinander Cyano, Halogen,  $OR_4$  oder  $COOR_4$  worin  $R_4$  die vorstehende Bedeutung hat, Nitro, lineares oder verzweigtes  $C_1$ - $C_8$ -alkyl, lineares oder verzweigtes teilfluoriertes oder perfluoriertes  $C_1$ - $C_8$ -alkyl,  $NHR_6$ ,  $NR_5R_6$  oder  $N^+R_5R_6R_7$ , worin  $R_5$ ,  $R_6$  und  $R_7$  gleich oder verschieden sind und je Wasserstoff oder lineares oder verzweigtes  $C_1$ - $C_{12}$ -alkyl bedeuten oder worin  $R_5$  und  $R_6$  zusammen mit dem sie verbindenden N-Atom einen 5-, 6- oder 7-gliedrigen Ring bilden, der weitere Heteroatome tragen kann, oder lineares oder verzweigtes  $C_1$ - $C_8$ -alkyl- $R_8$ , worin  $R_8$  ein Rest  $OR_4$ ,  $COOR_4$  oder  $NR_5R_6$  mit den vorstehend genannten Bedeutungen oder  $NH_2$  bedeutet, oder  $N^+R_5R_6R_7$ , worin  $R_5$ ,  $R_6$  und  $R_7$  die vorstehend genannten Bedeutungen haben,  $R_2$  und  $R_3$  unabhängig voneinander Wasserstoff, lineares oder verzweigtes  $C_1$ - $C_4$  alkyl oder unsubstituiertes Aryl oder Aryl, das durch Cyano, Halogen,  $OR_4$  oder  $COOR_4$  worin  $R_4$  Wasserstoff oder lineares oder verzweigtes  $C_1$ - $C_4$ -alkyl ist, Nitro, lineares oder verzweigtes  $C_1$ - $C_8$ -alkyl,  $NHR_5$  oder  $NR_5R_6$  worin  $R_5$  und  $R_6$  gleich oder verschieden sind und je lineares oder verzweigtes  $C_1$ - $C_{12}$ -alkyl bedeuten oder worin  $R_5$  und  $R_6$  zusammen mit dem sie verbindenden N-Atom einen 5-, 6- oder 7-gliedrigen Ring bilden, der weitere Heteroatome tragen kann, oder lineares oder verzweigtes  $C_1$ - $C_8$ -alkyl- $R_7$ , worin  $R_7$  ein Rest  $OR_4$ ,  $COOR_4$  oder  $NR_5R_6$  mit den vorstehend genannten Bedeutungen oder  $NH_2$  bedeutet, oder  $-N^+R_5R_6R_7$ , worin  $R_5$ ,  $R_6$  und  $R_7$  die vorstehend genannten Bedeutungen haben, substituiert ist

3. Granulate gemäss Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass sie als Mangankomplex eine Verbindung der Formel (1) oder (2) enthalten, worin Y einen Rest der Formel  $-(CH_2)_r-$ , wobei r eine ganze Zahl von 1 bis 4, insbesondere 2 bedeutet oder der Formel  $-C(R_4)_2-(CH_2)_p-C(R_4)_2-$  worin p eine Zahl von 0 bis 3, insbesondere 0, und  $R_4$  unabhängig voneinander Wasserstoff oder  $C_1$ - $C_4$ -alkyl, vor allem Wasserstoff oder Methyl, bedeutet, oder einen 1,2-Cyclohexylenrest oder einen 1,2-Phenylenelementrest der Formel:



4. Granulate gemäss einem der Ansprüche 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, dass sie als Mangankomplex eine Verbindung der Formel (1) oder (2) enthalten, worin die Reste R und  $R_1$  Wasserstoff,  $OR_4$ ,  $N(R_4)_2$  oder  $N^+(R_4)_3$  bedeuten, wobei in  $N(R_4)_2$  oder  $N^+(R_4)_3$  die Gruppen  $R_4$  unterschiedlich sein können und je Wasserstoff oder  $C_1$ - $C_4$ -alkyl sind, vor allem Methyl, Ethyl oder Isopropyl.

5. Granulate gemäss einem der Ansprüche 2 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass sie als Mangankomplex eine Verbindung der Formel (1) oder (2) enthalten, worin die Reste  $R_2$  und  $R_3$  Wasserstoff, Methyl, Ethyl oder unsubstituiertes Phenyl bedeuten.

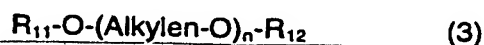
6. Granulate gemäss einem der Ansprüche 2 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass sie als Mangankomplex eine Verbindung der Formel (1) oder (2) enthalten, worin das Anion A Halogenid, Perchlorat, Sulfat, Nitrat, Hydroxid,  $BF_4^-$ ,  $PF_6^-$ , Carboxylat, Acetat, Tosylat oder Triflat ist.

7. Granulate gemäss einem der Ansprüche 2 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass sie 1 bis 30 Gew. % Mangankomplex vom Salentyp der Formel (1) oder (2), bezogen auf das Gesamtgewicht des Granulates enthalten.

8. Granulate gemäss einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass sie als Lösungsverzögerer anionische Dispergatoren, nichtionogene Dispergatoren oder wasserlös-



9. Granulate gemäss einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass sie als anionische Dispergatoren Kondensationsprodukte von Naphthalinsulfosäuren mit Formaldehyd, Na-Salze polymerisierter organischer Sulfosäuren, (Mono/Di-Alkylnaphthalinsulfonate, Polyalkylierte polynukleare Arylsulfonate, Na-Salze von polymerisierten Alkylbenzolsulfosäure, Ligninsulfonate, Oxiligninsulfonate oder Kondensationsprodukte von Naphthalinsulfosäure mit einem Polychlormethyldiphenyl enthalten.
10. Granulate gemäss einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass sie als nichtionische Dispergatoren eine Verbindung aus folgender Gruppe enthalten:
1. Fettalkohole mit 8 bis 22 C-Atomen, vor allem Cetylalkohol,
  2. Anlagerungsprodukte von vorzugsweise 2 bis 80 Mol Alkylenoxid, insbesondere Ethylenoxid, wobei einzelne Ethylenoxideinheiten durch substituierte Epoxide, wie styroloxid und/oder Propylenoxid ersetzt sein können, an höhere ungesättigte oder gesättigte Monoalkohole, Fettsäuren, Fettamine oder Fettamide mit 8 bis 22 C-Atomen oder an Benzylalkohole, Phenylphenole, Benzylphenole oder Alkylphenole, deren Alkylreste mindestens 4 Kohlenstoffatome aufweisen,
  3. Alkylenoxid-, insbesondere Propylenoxid-Kondensationsprodukte (Blockpolymerisate),
  4. Ethylenoxid-Propylenoxid-Addukte an Diamine, vor allem Ethylendiamin,
  5. Umsetzungsprodukte aus einer 8 bis 22 C-Atome aufweisenden Fettsäure und einem primären oder sekundären, mindestens eine Hydroxyniederalkyl- oder Niederalkoxy-niederalkylgruppe aufweisenden Amin oder Alkylenoxid-Anlagerungsprodukte dieser hydroxyalkylgruppenhaltigen Umsetzungsprodukte,
  6. Sorbitanester, vorzugsweise mit langkettigen Estergruppen, oder ethoxylierte Sorbitanester, wie z. B. polyoxyethylen-Sorbitanmonolaurat mit 4 bis 10 Ethylenoxideinheiten oder Polyoxyethylen-Sorbitantrioleat mit 4 bis 20 Ethylenoxideinheiten,
  7. Anlagerungsprodukte von Propylenoxid an einen drei- bis sechswertigen aliphatischen Alkohol von 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, z. B. Glycerin oder Penterithrit, und
  8. Fettalkoholpolyglykollmischether, insbesondere Anlagerungsprodukte von 3 bis 30 Mol Ethylenoxid und 3 bis 30 Mol Propylenoxid an aliphatische Monoalkohole von 8 bis 22 Kohlenstoffatomen.
11. Granulate gemäss Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass sie als nichtionische Dispergatoren Tenside der Formel



enthalten, worin

$R_{11}$   $C_8$ - $C_{22}$ -Alkyl oder  $C_8$ - $C_{18}$ -Alkenyl;

$R_{12}$  Wasserstoff;  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl; einen cycloaliphatischen Rest mit mindestens 6 C-Atomen oder Benzyl;

"Alkylen" einen Alkylenrest von 2 bis 4 Kohlenstoffatomen und

n eine Zahl von 1 bis 60

bedeuten.

12. Granulate gemäss einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass sie als wasserlösliche Polymere eine Verbindung aus folgender Gruppe enthalten:

Polyethylenglykole, Copolymere von Ethylenoxid mit Propylenoxid, Gelatine, Polyacrylate, Polymethacrylate, Polyvinylpyrrolidone, Vinylpyrrolidone, Vinylacetate, Polyvinylimidazole, Polyvinylpyridin-N-oxide, Copolymere von Vinylpyrrolidon mit langkettigen  $\alpha$ -Olefinen, Copolymere von Vinylpyrrolidon mit Vinylimidazol, Poly(vinylpyrrolidon/dimethylaminoethylmethacrylate), Copolymere von Vinylpyrrolidon/dimethylaminopropylmethacrylamiden, Copolymere von Vinylpyrrolidon/dimethylaminopropylacrylamiden, Quarternisierte Copolymere von Vinylpyrrolidonen und Dimethylaminoethylmethacrylaten, Terpolymere von Vinylcaprolactam/Vinylpyrrolidon/Dimethylaminoethylmethacrylaten, Copolymere von Vinylpyrrolidon und Methacrylamidopropyl-Trimethylammoniumchlorid, Terpolymere von Caprolactam/Vinylpyrrolidon/Dimethylaminoethylmethacrylaten, Copolymere aus Styrol und Acrylsäure, Polycarbonsäuren, Polyacrylamide, Carboxymethylcellulose, Hydroxymethylcellulose, Polyvinylalkohole, ggf. verseiftes Polyvinylacetat, Copolymere aus Ethylacrylat mit Methacrylat und Methacrylsäure, Copolymere aus Maleinsäure mit ungesättigten Kohlenwasserstoffen sowie Mischpolymerisate aus den genannten Polymeren.

13. Granulate gemäss Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass sie organische Polymere Carboxymethylcellulose, Polyacrylamide, Polyvinylalkohole, Polyvinylpyrrolidone, Gelatine, verseifte Polyvinylacetate, Copolymere aus Vinylpyrrolidon und Vinylacetat, Polyacrylate, Copolymere aus Ethylacrylat mit Methacrylat und Methacrylsäure oder Polymethacrylate enthalten.

14. Granulat gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie die Lösungsverzögerer in einer Menge von 10 bis 95 Gew. %, vorzugsweise 15 bis 85 Gew. % und insbesondere 25 bis 75 Gew. %, bezogen auf das Gesamtgewicht der Granulate, enthalten.

15. Waschmittelformulierungen, enthaltend

I) 5 - 90 %, vorzugsweise 5 - 70 % A) eines anionischen Tensids und/oder B) eines nichtionischen Tensids,

II) 5 - 70 %, vorzugsweise 5 - 50 %, insbesondere 5 - 40 % C) einer Buildersubstanz,

III) 0,1 - 30 %, vorzugsweise 1 - 12 % D) eines Peroxids und

IV) ein Granulat gemäss einem der Ansprüche 1 bis 14 in einer solchen Menge, dass die Waschmittelformulierung 0,005-2%, vorzugsweise 0,02-1 %, insbesondere 0,1-0,5 % des reinen Mangankomplexes der Formel (1) oder (2) enthält, wobei die Prozentangaben jeweils Gewichtsprocente, bezogen auf das Gesamtgewicht des Waschmittels bedeuten.



### Zusammenfassung

Es werden wasserlösliche Granulate von Mangankomplexen vom Salentyp beschrieben, die sich als Katalysatoren für Reaktionen mit Persauerstoffverbindungen eignen. Die Granulate werden vor allem in Waschmitteln verwendet. Sie zeichnen sich durch verlangsamtes Auflösen und verbesserte Wirkung der Mangankomplexe aus.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

THIS PAGE BLANK (USPTO)